

TADEUSZ URBĄSKI

O NIEKTÓRYCH NOWSZYCH OSIĄGNIĘCIACH W DZIEDZINIE CHEMII MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH

STRESZCZENIE

Podany jest przegląd nowszych osiągnięć w dziedzinie chemii materiałów wybuchowych, ze szczególnym uwzględnieniem prac nad napędem rakiетowym oraz prac wykonanych w Polsce.

Wstęp

Nie ulega wątpliwości, że zastosowanie klasycznych materiałów wybuchowych, tj. materiałów wybuchowych wydzielających energię w wyniku reakcji chemicznych bez udziału jądra atomowego, przeżywa obecnie jakby kryzys.

Jesteśmy świadkami przewrotu w technice wybuchowej, wywołanego możliwością wykorzystania potężnej energii rozpadu jądra atomowego. Jak wiadomo, pierwsza bomba atomowa rzucona w 1945 r. na Hiroszimę zawierała 1 kg uranu 235 i wydzieliła energię równoważną energii wybuchu około 17 000 ton trotylu. Obecnie możliwe jest wykonanie bomby atomowej 25 razy silniejszej, a wreszcie bomby termojądrowej 1 000—2 000 razy silniejszej aniżeli bomba rzucona na Hiroszimę [1].

Nic dziwnego, że wynika pytanie, czy dawne, klasyczne materiały wybuchowe mają dalszą rację bytu i czy nie należą już one do przeszłości.

Odpowiedź na to pytanie jest niedwuznaczna: materiały wybuchowe klasyczne mają i będą wciąż miały swe znaczenie, a postępy techniki znajdują dla nich wciąż nowe zastosowanie. Nowe zastosowanie pociąga za sobą z kolei konieczność poszukiwania nowych materiałów wybuchowych, które by odpowiadały nowym wymaganiom. Wreszcie postęp wymaga udoskonalenia i uproszczenia metod produkcji, obniżenia kosztów produkcji, podwyższania bezpieczeństwa.

Postaram się zilustrować ten obraz na podstawie szeregu przykładów.

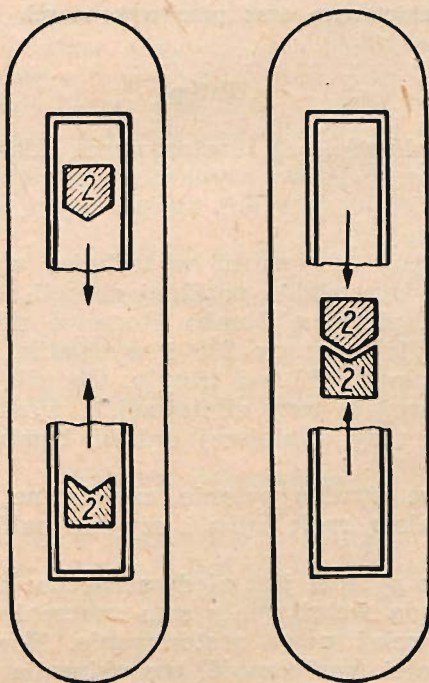
NOWE ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH

Broń atomowa

Wiadomo, że reakcja jądrowa przebiega w sposób łańcuchowy, po osiągnięciu tzw. wielkości krytycznej (krytycznej objętości lub masy).

Wielkość krytyczna charakteryzuje stan, w którym liczba reagujących neutronów przekracza liczbę neutronów nie biorących udziału w reakcji (np. wskutek rozproszenia).

Zasada inicjowania wybuchu jądrowego w bombie atomowej polega na tym, że ładunek wybuchowy uranu 235 lub plutonu, składa się z dwóch części, z których każda jest w stanie podkrytycznym. Zbliżenie obu części powoduje przejście całego ładunku w stan krytyczny. Jeżeli zbliżenie nastąpi gwałtownie, z wielką szybkością, reakcja przyjmie charakter wybuchowy. Aby osiągnąć takie szybkie zbliżenie, każda część zaopatrzona jest w ładunek miotający. Jednoczesny wybuch ładunków miotających powoduje „wystrzelenie” tych części ładunków naprzeciw siebie (rys. 1) [2]. Tworzy się raptownie wspólny ładunek o masie krytycznej przekraczającej granicę potrzebną do rozwinięcia reakcji łańcuchowej. Ponieważ zbliżenie następuje z wielką szybkością, reakcja również przebiega bardzo szybko — wybuchowo.



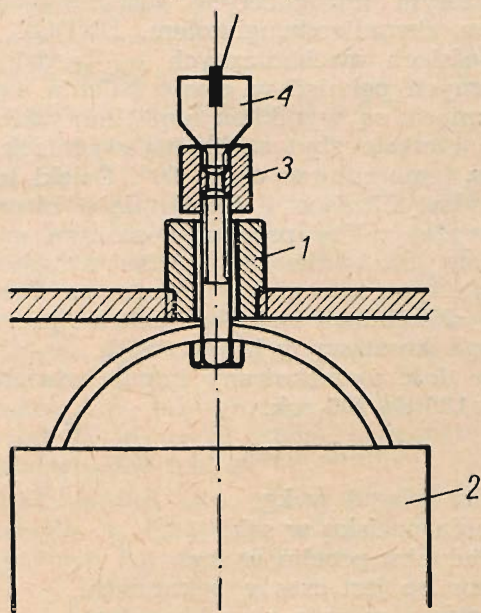
Rys. 1

Podobne urządzenie jest w bombie wodorowej (termojądrowej). Tutaj olbrzymie ilości energii wyzwala się pod wpływem łączenia jąder atomów deuteru i trytu z utworzeniem atomów helu. Reakcję inicjuje wybuch jądrowy uranu 235 lub plutonu, który z kolei jest inicjowany wybuchem ładunków zwykłego materiału wybuchowego. Oczywiście w obu przypadkach rola materiału wybuchowego sprowadza się do roli pomocniczej szybkiego uruchomienia pewnego mechanizmu. Można dać inne przykłady takiego zastosowania.

Szybkie uruchamianie mechanizmów z odległości

W niektórych instalacjach przemysłowych zastosowane zostały mechanizmy, w których za pomocą zapalnika elektrycznego i spłonki pobudza się mały ładunek wybuchowy, uruchamiający następnie mechanizm, np. otwierający lub zamykający z odległości zawór. Może to mieć szczególne znaczenie w przypadku awarii, gdy trzeba przerwać np. dopływ reagentów do reaktora albo szybko wprowadzić ciecz gaszącą pożar, ciecz chłodzącą itp.

Firma Du Pont w Stanach Zjednoczonych wypuściła na rynek urządzenie do szybkiego wyrzucania z samolotu takich obiektów, jak worek z pocztą, zbiornik z paliwem itp. Urządzenie składa się z cylindra, przez który przechodzi tłoczek (1), do którego przymocowany jest wyrzucany obiekt (2). Tłoczek trzyma się za pomocą mutry (3), która jest zaopatrzona w nacięcie w postaci szpary. Mutra jest oprócz tego nagwintowana tak, że można do niej przykręcić nabój z małym ładunkiem wybuchowym (4) i zapalnikiem elektrycznym. Wybuch ładunku powoduje pęknięcie mutry wzdłuż szpary i zwolnienie tłoczka wraz z wyrzucanym obiektem (rys. 2) [3].



Rys. 2

Jest to oczywiście jeden z najprostszych przykładów tego typu urządzenia.

Paliwo do napędu raketowego

Niewątpliwie napęd raketowy jest domeną, w której materiały wybuchowe typu klasycznego mają do spełnienia największe zadanie. Należy jednak rozszerzyć wykaz „klasycznych” materiałów wybuchowych o takie składniki, które dotychczas nigdy nie wchodziły w rachubę w kompozycji mieszanin wybuchowych.

Sprawa napędu raketowego, jako zagadnienia czołowego jest tak ważna, że zasługuje na szczegółowe rozpatrzenie sytuacji, jaka tutaj istnieje.

Wiadomo, że paliwo raketowe może być **stałe** lub **ciekłe**.

Od dłuższego czasu prowadzona jest dyskusja na temat zalet i wad obu rodzajów paliwa. Do niedawna królował pogląd, że paliwo stałe nadaje się tylko do raket niedużego lub średniego zasięgu, natomiast do raket dalekonosnych konieczne jest stosowanie paliwa ciekłego.

Pogląd ten ostatnio został poddany rewizji. Wydaje się, że paliwo stałe może być również użyte tam, gdzie konieczne jest osiągnięcie dużej donośności i raczej donośność można zwiększyć przez wielostopniowość i odpowiednią konstrukcję. Wielką zaletą paliwa stałego jest ogromne uproszczenie konstrukcji rakiety, w której nie są potrzebne takie urządzenia, jak pompy zasysające, ciekłe składniki paliwa itp.

Paliwo stałe

Paliwem stałym może być proch bezdymny typu prochu nitroglicerynowego, w którym nitroglicerynę zastąpiono dwuazotanem dwuetylenoglikolu (tzw. dwunitrodwuglikolem, DNDG). DNDG daje proch o lepszych własnościach mechanicznych — bardziej elastyczny i nie dający niebezpiecznych pęknięć w czasie palenia się rur o dużej grubości ścianek. Pęknięcia są wynikiem naprężeń, jakie powstają wskutek nierównomiernego i często zbyt szybkiego stygnięcia po wyprasowaniu rur prochowych w temperaturze około 80° . Dzięki temu, że DNDG ma lepsze własności plastyfikujące i żelatynujące nitrocelulozę — osiąga się wspomniane wyżej zalety prochu. Poza tym manipulowanie dwuazotanem dwuglikolu jest bezpieczniejsze niż nitrogliceryną.

Niemniej proch typu nitroglicerynowego ma dwie wady:

1. produkcja jego składników i samego prochu jest wciąż dość niebezpieczna, wymaga kosztownych instalacji;
2. proch taki daje dość umiarkowany impuls właściwy, wyrażający się liczbą I_{sp} = od 180 do 200 sek.

$$\text{Impuls właściwy } I_{sp} = \frac{F \cdot t}{W_p} \quad (1)$$

gdzie: F siła nacisku (ciągu) w kg

t czas trwania nacisku w sek.

W_p ciężar ładunku prochu w kg.

Stąd rozmiarem I_{sp} jest czas w sekundach.

Całkowity impuls I wyraża się równaniem:

$$I = F \cdot t \quad (2)$$

Innym rodzajem paliwa stałego są mieszaniny typu mieszanin pirotechnicznych lub typu prochu czarnego.

Z reguły składają się one z substancji palnych i nośników tlenu. Początkowo stosowano saletrę potasową lub sodową jako nośnik tlenu i kauczukowate masy plastyczne typu poliizobutyleny, stanowiące składnik palny, a zarazem lepiszcze.

Okazało się jednak, że sole kwasu azotowego dają mieszaniny trudno zapalające się i palące się niedość równomiernie.

Wobec tego zwrócono uwagę na nadchlorany jako nośniki tlenu.

W ten sposób powstały znane i stosowane w Stanach Zjednoczonych mieszaniny nadchloranu potasu lub amonu z tzw. tiokolem, tj. polisiarczkiem polietylenu. Mieszaniny te są łatwe i dość bezpieczne w produkcji, mają dzięki elastyczności tiokolu doskonałe własności mechaniczne.

W innym rodzaju mieszanin z nadchloranami stosuje się polimetakrylan metylu.

Znane są dwa rodzaje takich mieszanin:

Aeroplex N z nadchloranem amonu i

Aeroplex K z nadchloranem potasu [4].

W nowych pracach wyjaśniono, że można znacznie ułatwić zapalenie mieszanin z azotanem amonu i nadać im bardziej równomierne palenie się przez dodanie do azotanu amonu substancji katalizujących jego rozkład. Najprostszą substancją tego rodzaju jest dwuchromian amonu lub potasu. W ten sposób powstały mieszaniny palne, w których skład wchodzi: [5]

azotan amonu	83 %
dwuchromian amonu	2,3 %
kauczuk syntetyczny	10,0 %
sadza	2,0 %
substancje wulkanizujące	0,4 %
plastyfikatory	2,0 %
substancje przeciwdziałające	
utlenieniu kauczuku	0,3 %

Kauczuk z typowymi dla gumy składnikami, jak sadza, wulkanizatory, antyutleniacze jest lepiszczem a zarazem składnikiem palnym.

Największą zaletą opisanych mieszanin jest ich łatwość i bezpieczeństwo produkowania.

Postęp w dziedzinie stałego paliwa idzie w kierunku:

- ulepszenia własności mechanicznych polimeru, stanowiącego palny składnik mieszanin;
- wcielenie do mieszanin lub prochu bezdymnego metali, jak glin, magnez, beryl, bor, które biorą udział w paleniu się i podwyższają energię, wydzielaną przez paliwo;
- zastosowanie nadchloranu litu jako składnika utleniającego przy użyciu borowodorów z metalami palnymi może dać paliwo stałe o impulsie właściwym Isp około 300 sek.

Paliwo ciekłe

Istnieją różne typy paliwa ciekłego (tzw. propergoli). Najszerzej stosowane są układy dwuskładnikowe (lub trójskładnikowe), utworzone ze składnika **utleniającego** i składnika **palnego**.

Mieszaniny takie mają własności wybuchowe. Rozkładowi ulegają bądź pod wpływem ogrzania, bądź samorzutnie po zmieszaniu składników (mieszaniny takie noszą nazwę hipergoli), bądź też pod wpływem działania katalizatorów. Ten ostatni sposób pobudzenia stosuje się przeważnie do cieczy jednoskładnikowych. Propergole ulegające rozkładowi pod wpływem katalizatorów noszą nazwę katergoli.

W tabeli 1 podane są najczęściej używane składniki utleniające, a w tabeli 2 — składniki palne z pewnymi danymi, charakteryzującymi te związki.

Tabela 1

Składnik utleniający		U w a g i:
Główny	dodatkowy	
Kwas azotowy z 2—4% wody c. wł. 1,5		
Kwas azotowy c. wł. 1,5	Dwutlenek azotu do 20%	Dodanie dwutlenku azotu w celu ułatwienia zapoczątkowania reakcji spalania. Obniża temperaturę krzepnięcia kwasu azotowego.
Kwas azotowy c. wł. 15	Kwas siarkowy do 10%	Dodanie kwasu siarkowego w celu zmniejszenia działania korodującego.
Dwutlenek azotu		Rzadziej stosowany jako samodzielny składnik z powodu względnie wysokiej temperatury krzepnięcia i niskiej temperatury wrzenia.
Czteronitrometan		Zaletą czteronitrometanu wysoki c. wł. (1,64), wada — wysoka temp. krzepnięcia (+13,8°)
Czteronitrometan	Dwutlenek azotu (ok. 30%). (Stosowany w V2 w małej skali).	Zaletą: niska temp. krzepnięcia (ok. —25°)
Czteronitrometan	Nitrometan (ok. 35%)	Zaletą: niska temp. krzepnięcia (ok. —30°)
Azotan metylu	Alkohol metylowy	
Woda utleniona (80—99%)		Stosowana z hydrazyną jako składnikiem hipergolicznym albo z węglowodorami alifatycznymi (np. do napędu torped — Niemcy)
Ciekły tlen		Alkohole alifatyczne (alkohol metylowy, etylowy) albo węglowodory alifatyczne jako składniki palne (nafta i ciekły tlen stosuje się do pierwszego członu rakiety Vanguard)

Składnik palny		Uwagi:
Główny	dodatkowy	
Węglowodory alifatyczne (gazolina, nafta)		W mieszaninie z kwasem azotowym jako głównym składnikiem utleniającym albo wodą utlenioną.
Węglowodory alifatyczne albo aromatyczne (benzen, ksylen)	Aminy aromatyczne (anilina, fenylenodwuminy) z dodatkiem lub bez dodatku eterów winylowych	Roztwór reagujący samorzutnie z kwasem azotowym. Reakcję przyspiesza dodanie chlorku żelazowego lub soli kwasu chromowego („hiper-katergol“)
Terpentyna. Aminy alifatyczne lub aromatyczne (ksylidyny, trójetiloamina)		W mieszaninie z kwasem azotowym.
Aminy alifatyczne lub aromatyczne (np. anilina)	Alkohol furfurylowy (np. dodatek 20% do aniliny)	z kwasem azotowym
Alkohole alifatyczne (metylowy, etylowy)		W mieszaninie z kwasem azotowym jako głównym składnikiem utleniającym
Hydrat hydrazyny		Z wodą utlenioną, jako składnikiem głównym
Hydrat hydrazyny 50%	Alkohol metylowy 50%	
Niesymetryczna dwumetylohydrazyna (UDMH) 60%	Dwuetylenotrójamina 40%	Stosowany w rakietach wielostopniowych „Explorer“, jako paliwo do uruchomienia pierwszego człona rakiety. Składnik utleniający — kwas azotowy albo dwutlenek azotu.
(Mieszanina „Hydyme“ albo UDETA)		

Niektóre z podanych wyżej substancji mogą mieć zastosowanie jako katergole, np. hydrazyna lub nadtlenek wodoru ulega rozkładowi pod wpływem katalitycznych ilości nadmanganianu potasu. Reakcja przebiega szybko z wydzieleniem ciepła i gazów i może być użyta jako propergol jednoskładnikowy. Nadtlenek wodoru rozkładający się pod wpływem nadmanganianu znalazł zastosowanie do napędu rakiet brytyjskich „Sprite” [6].

Spośród innych propergoli jednoskładnikowych należy wspomnieć przede wszystkim o nitrometanie, któremu coraz więcej poświęca się uwagi [7, 8]. Niedawno zostało ustalone, że nitrometan sam jest dość silnym materiałem wybuchowym, dającym szybkość detonacji w granicach 6 000—6 650 m/sek. [9, 10]. Ponieważ rozkład samego nitrometanu jako propergolu jest dość powolny, proponuje się dodawanie substancji zwiększających łatwość rozkładu i polepszających bilans tlenowy, takich jak czteronitrometan. Można też stosować sole kwasu chromowego jako substancje ułatwiające rozkład.

Zaznacza się kilka kierunków postępu w dziedzinie paliwa ciekłego. Najprostszy opiera się na dawno znanej i stosowanej w chemii materiałów wybuchowych zasadzie dodawania takich sproszkowanych metali, których ciepło spalania się jest duże i rekompensuje zmniejszenie objętości gazów. Proponowane jest więc dodawanie glinu albo innych metali, jak magnez, bor, beryl. Np. wg. Stettbachera [11] dodanie 7,2% berylu do nafty powoduje wzrost ciepła spalania się mieszaniny nafty z kwasem azotowym z 1 440 kcal/kg do 2 130 kcal/kg.

Z innych możliwości, które przeważnie nie przekroczyły doświadczeń w skali półtechnicznej należy zaznaczyć możliwość stosowania ciekłego ozonu (t. wrz. —112°), jako składnika utleniającego [12]. Jak wiadomo, ozon jest związkiem endotermicznym, a więc w czasie reakcji daje efekt cieplny większy od efektu, jakie daje ciekły tlen.

Spośród innych środków utleniających proponowane jest użycie chlorku fluoru (FCl_3). Również proponowane jest stosowanie ciekłego fluoru jako środka utleniającego.

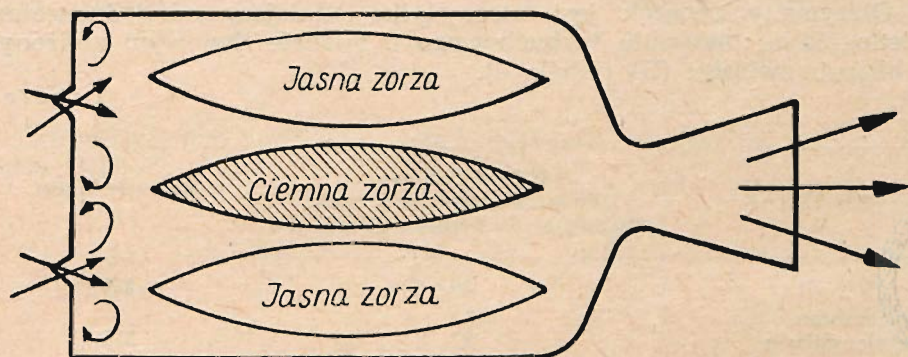
Należy zwrócić uwagę na bardzo trudne zagadnienie przechowywania oraz bezpieczeństwa manipulowania takimi substancjami, jak ozon i fluor. Miarą trudności może być fakt, że ciekły fluor należy przechowywać w naczyniach ze specjalnych stopów niklu, otoczonych płaszczem żebionym ciekłym azotem (t. wrz. — 199,5°). Jeszcze trudniejsze, ale bezpieczniejsze jest operowanie ciekłym wodorem (t. wrz. —253°). Tak niską temperaturę można uzyskać tylko za pomocą ciekłego helu.

Wyjątkowo „modna” jest obecnie idea stosowania borowodorów (tzw. inaczej „boranów”), jak np. B_2H_6 , B_5H_9 , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ jako składników palnych. Według ostatnich danych literatury [13] stosowanie borowodorów wykracza już poza doświadczenia w skali laboratoryjnej i zapowiedziana jest duża produkcja tych związków. W każdym razie w literaturze coraz więcej spotyka się badań nad własnościami fizycznymi i chemicznymi borowodorów, wybuchowości ich mieszanin z substancjami utleniającymi itp. [14].

O tym, jakie korzyści może dać stosowanie tych bardziej niezwykłych składników daje porównanie impulsu właściwego kilku typowych mieszanin (tabela 3).

Należy zwrócić uwagę na to, że nauka o napędzie raketowym stwarza nową balistykę wewnętrzną i zewnętrzną. Powstają nowe problemy, np. prądów zakłócających regularny wpływ gazów przez dyszę (rys. 3), ale zagadnienia te oczywiście wykraczają poza ramy niniejszego artykułu.

S k ł a d n i k i		Impuls właściwy <i>Isp</i>	U w a g i:
Utleniający	Palny		
Kwas azotowy 100%	terpentyna	221	Zwykłe paliwa
Kwas azotowy	alkohol etylowy	219	
Woda utleniona 99%	alkohol etylowy	230	
Tlen ciekły	alkohol etylowy	243	
Ozon ciekły	hydrazyna	277	Paliwa proponowane
Fluor ciekły	borowodór B_2H_6	291	
Fluor ciekły	hydrazyna	298	
Fluor ciekły	wodór ciekły	352	
Ozon ciekły	wodór ciekły	369	



Rys. 3. Badania efektu świetlnego i prądów palących się gazów według badań Jet Propulsion Center, California Institute of Technology (na podstawie referatu na VII Międzynarodowym Sympozjum o Spalaniu, Oxford 1958 r.)

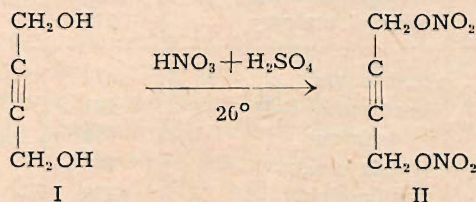
Poszukiwanie nowych materiałów wybuchowych

Jest rzeczą wiadomą, że w dziedzinie „klasycznych” materiałów wybuchowych nie można uzyskać energii rozkładu większej niż ok. 3000 kcal/kg. Jest to górna granica, którą można osiągnąć przez doprowadzenie do wybuchu takiej mieszaniny, jak np. ciekły wodór z ciekłym ozonem. Może być celowe zastosowanie tego rodzaju mieszanin do napędu raketowego, jak to było podane wyżej. Natomiast wydaje się niewskazane użycie w charakterze materiału kruszącego, tym bardziej, że wraz ze wzrostem siły znacznie wzrasta wrażliwość materiału wybuchowego na uderzenie, a więc niebezpieczeństwo manipulowania. W przypadku napędu raketowego mieszanina wybuchu bezpośrednio po jej utworzeniu się. Zagadnienie bezpieczeństwa manipulowania nie jest więc tutaj tak trudne do rozwiązania.

Możliwe jest również utworzenie indywiduów wybuchowych zawierających w cząsteczce ugrupowania, które nadają substancji cechy

silnego materiału wybuchowego. Indywidua takie powinny prócz zwykłych „eksplozoforów” (ON_2 , N_3) zawierać grupy o charakterze endotermicznym. Grupami takimi są grupy z wiązaniami potrójnymi: acetylenowe ($\text{C} \equiv \text{C}$) i nitrylowe ($\text{C} \equiv \text{N}$).

W poszukiwaniu nowych, możliwie silnych materiałów wybuchowych T. Urbański i Tarantowicz [15] znitrowali 1,4-butindiol (I), otrzymując dwuazotan (II) z wydajnością 70—75 % teoretycznej:



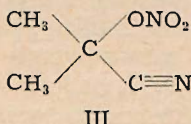
Otrzymany związek jest nieco tylko silniejszy od jednoazotanu etylenoglikolu, materiału wybuchowego o bilansie tlenowym zbliżonym do bilansu związku (II) (tabela 4).

Tabela 4

Związek	Bilans tlenowy (zawartość tlenu w % ilości potrzebnej do pełnego utlenienia)	Wydęcie netto cm^3
II	36	385
Jednoazotan etylenoglikolu	37	375
Trotyl (wzorec)	47	360

Substancja (II) jest dobrym rozpuszczalnikiem nitrocelulozy.

Związek (II) odznacza się wielką wrażliwością na uderzenie. Mianowicie uzyskuje się 50 % wybuchów pod wpływem uderzenia wykonującego pracę $0,04 \text{ kGm/cm}^2$, podczas gdy nitrogliceryna wymaga pracy $0,11 \text{ kGm/cm}^2$. Tak duża wrażliwość na uderzenie utrudnia praktyczne zastosowanie substancji.

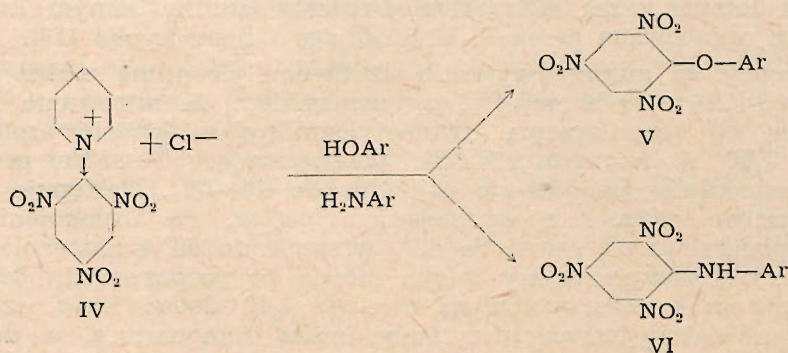


Podobnie azotan acetonocyjanohydryny (III) — związek otrzymany przez Emmons, Freemana i MacCalluma [16] okazał się substancją wybuchową o sile nieznacznie przekraczającej siłę innych estrów kwasu azotowego o podobnym bilansie tlenowym [17]. Z przykładów tych można sądzić, że wprowadzanie do cząsteczki grup endotermicznych nie daje widoków wartościowych praktycznie.

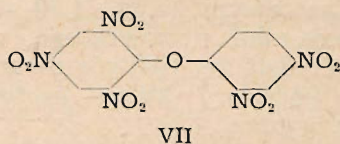
Nowe reakcje prowadzące do otrzymania materiałów wybuchowych

Interesującą serią nowych reakcji, prowadzących do szeregu etertów kwasu pikrynowego (V) lub N-arylowych pochodnych pikramidów (VI) opisał niedawno Okoń [18]. Substancją wyjściową jest chlorek pikrylopyrydyniowy (IV), na który w temperaturze 80—100° działa się fenolami względnie aminami.

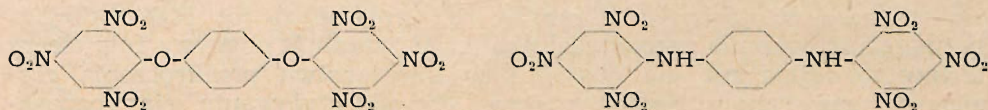
Reakcja przebiega w myśl schematu:



Stosując dwunitrofenol, Okoń otrzymał tlenek pięcionitrodwufenylu (VII).



Stosując fenole wduwodorotlenowe lub fenylenodwuaminy, autor ten otrzymał odpowiednie dwuetry (VIII) lub dwuaminy (IX):



Związki te można oczywiście poddać dalszemu nitrowaniu i wprowadzić tą drogą grupy nitrowe do środkowego pierścienia.

Udoskonalenie metod produkcji materiałów wybuchowych

Udoskonalenia te mogą mieć charakter technologiczno-aparaturowy wynikający z wprowadzenia nowych metod pracy.

Tak więc dąży się do stosowania ciągłych metod produkcji, które są bezpieczniejsze i wydajniejsze oraz częstokroć tańsze niż metody periodyczne. Ciągłe metody wytwarzania nitrogliceryny i podobnych estrów kwasu azotowego, pentrytu, heksogenu zyskały już powszechnie prawa obywatelstwa. Szeroko stosowane są metody ciągłego nitrowania węglowodorów aromatycznych do mononitrozwiązków; również opisane

są metody otrzymywania metodami ciągłymi wyżej nitrowanych produktów, jak np. otrzymywanie trotylu.

Wprowadzenie w życie tych metod wymaga przede wszystkim opracowania specjalnej konstrukcji aparatury. Nadto bardzo często wymaga pewnych modyfikacji samego procesu technologicznego, bądź też umożliwia wprowadzenie pewnych ulepszeń technologicznych.

Do takich ulepszeń, które można szczególnie korzystnie zrealizować w aparaturze pracującej metodą ciągłą należy np. metoda otrzymywania tetrylu przez nitrowanie dwumetyloaniliny samym kwasem azotowym opracowana przez T. Urbańskiego i Semeńczuka [19].

W pracy tej autorzy wyjaśnili, iż dwumetyloanilinę można nitrować samym kwasem azotowym, pod warunkiem, że nitrowanie rozpoczyna się od rozpuszczania dwumetyloaniliny w kwasie azotowym o c.wł. 1,40 w temperaturze nie przewyższającej 7°. Po pewnym czasie temperaturę podnosi się ostrożnie do 40—50°. Następuje wówczas burzliwa reakcja z wydzielaniem gazów. Po uspokojeniu się reakcji, podgrzewa się całość do 80°, wreszcie do 90° i następnie ziębi się. Wykryształowuje czysty tetryl. Można po rozpuszczeniu dwumetyloaniliny w kwasie azotowym o c.wł. 1,40 dodać kwas azotowy o c.wł. 1,50—1,51 wciąż utrzymując niską temperaturę, a dopiero potem ogrzewać jak poprzednio. W metodzie pierwszej wydajność stanowi ok. 78% teoretycznej. W metodzie drugiej dochodzi do 83%.

Dalsze udoskonalenie tej metody polegało na nitrowaniu dwumetyloaniliny w kwasie azotowym (c.wł. 1,50—1,52) w obecności nie nitrującego się rozpuszczalnika niskowrzącego, np. chloroformu, dwuchlorometanu [20]. W metodzie tej roztwór dwumetyloaniliny w chloroformie wkrapla się do roztworu kwasu azotowego w chloroformie, utrzymując temperaturę poniżej 7°.

Następnie ogrzewa się całość do 40°. W temperaturze tej przebiega główna część reakcji z wydzielaniem gazów. Po uspokojeniu się całość podgrzewa się do temperatury wrzenia rozpuszczalnika (np. 61° w przypadku chloroformu). Rozpuszczalnik oddestylowuje się. Dzięki temu w nitratorze utrzymuje się temperatura nie przekraczająca temperatury wrzenia rozpuszczalnika (rozpuszczalnik odgrywa rolę cieczy termostatowej) i nie ma obawy niebezpieczeństwa przekroczenia granicznej temperatury bezpieczeństwa. Po oddestylowaniu się rozpuszczalnika temperaturę roztworu należy podnieść do 80°, a po oziębieniu i dodaniu wody wykryształowuje się czysty tetryl z wydajnością ok. 98% teoretycznej.

Innym przykładem udoskonalenia metod produkcji może być nitrowanie celulozy w fazie gazowej. W czasie II wojny światowej Dietzsch, Meskat i Hechler [21] zrealizowali w Niemczech nitrowanie dwustopniowe celulozy. Pierwszy stopień polega na działaniu par kwasu azotowego na celulozę, po czym na tak otrzymany częściowo znitrowany produkt działa się stężonym kwasem azotowym, osiągając zawartość azotu 13,65—13,8%. Dzięki temu, że nitrowanie prowadzi się samym kwasem azotowym bez udziału kwasu siarkowego, otrzymuje się produkt wysokiej trwałości.

T. Urbański i Siemaszko [22] zbadali możliwość znitrowania celulozy gazowym chlorkiem nitrylu. Otrzymali tą drogą nitrocelulozę o zawartości azotu 12,20%, która odznacza się większą trwałością niż

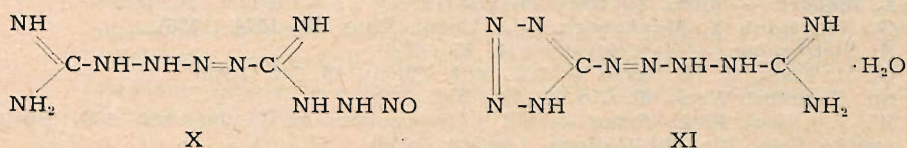
nitroceluloza o takim samym stopniu nitrowania, przyrządzona działaniem mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego.

T. Urbański, Hackel, Mortka, Szyc-Lewańska, Ślebodziński i Witek [23] opracowali udoskonalenie metody otrzymywania trotylu, polegające na tym, że w czasie mononitrowania nie tworzy się *m*-nitrotoluen lub powstaje tylko w minimalnej ilości.

Zagadnienia teoretyczne

Zagadnienia budowy niektórych związków wybuchowych wciąż powstają tam, gdzie cząsteczka jest bardziej skomplikowana albo ma budowę dość niezwykłą.

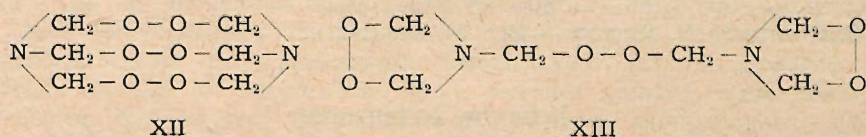
Np. została niedawno dokonana rewizja poglądów na budowę tetrazenu. Dotychczas przyjęty był wzór K. A. Hofmana [24] (X):



Ostatnio Patinkin, Horowitz i Lieber [25] podważyli słuszność tego wzoru i ze swej strony zaproponowali wzór z pięcioczłonowym pierścieniem tetrazolowym, a mianowicie budowę 1-(5-tetrazolilo)-4-guanylo-tetrazenu (XI).

Również zagadnienie mechanizmu tworzenia się heksogenu z rozmaitych związków zawierających układ $\text{--CH}_2\text{--N}$ lub mogących stworzyć taki układ nie przestaje interesować chemików. Ostatnio Lewańska [26] wyjaśniła, że heksogen może powstać pod wpływem nitrowania trójnadtlenku heksametylenodwuaminy kwasem azotowym w obecności azotanu amonu.

Wiadomo, że istnieją dwa wzory trójnadtlenku heksametylenodwuaminy: wzór (XII) podany jest przez Baeyera i Villigera [27] na podstawie danych analitycznych. Girsewald [28] zaproponował inny wzór (XIII):



Trudno jeszcze osądzić, który ze wzorów jest słuszny, w każdym razie wyniki pracy Lewańskiej stanowią dowód, że istotnie w cząsteczce nadtlenku znajdują się ugrupowania $\text{--CH}_2\text{--N}$

Zakończenie

Należy się liczyć z tym, że wiele prac z zakresu materiałów wybuchowych pozostaje nieznanymi ogółowi, gdyż nie są one publikowane. Dlatego bardzo trudno, mówiąc o postępie w dziedzinie materiałów

wybuchowych, wyczerpać temat. Toteż opis niniejszy nie pretenduje do tego, aby był kompletny. Niemniej na podstawie opublikowanych fragmentów teoretycznych lub praktycznych, rozmaitych notatek rozsyłanych w różnych czasopismach można stworzyć sobie pewien obraz. Próba stworzenia takiego obrazu jest właśnie niniejszy przegląd.

LITERATURA

- [1] C. Rougeron — Les Applications de l'Explosion Thermonucleaire. Paris, (1956).
- [2] E. Broda — Atomkraft- Furcht und Hoffnung, 159, Wien (1956)
- [3] Chem. Eng. News 35, No 37, 33 (1957).
- [4] Z. Alterman, A. Katchalsky — Bull. Res. Council Israel 5A, 46 (1955).
- [5] Chem. Eng. News 35, No 40, 62 (1957).
- [6] W. Ley — Rockets, Missiles and Space Travel, New York (1954).
- [7] T. Urbański — Biuletyn WAT 4, Nr 3c (1955).
- [8] A. Makovsky, L. Lenji — Chem. Reviews 58, 627 (1958).
- [9] L. Medard — Mem. Poudres 33, 125 (1951).
- [10] G. Nachmani, Y. Manheimer — J. Chem. Phys. 24, 1074 (1956).
- [11] A. Stettbacher — Explosivstoffe 4, 25 (1956).
- [12] G. M. Platz, C. K. Hersh — Ind. Eng. Chem. 48, 742 (1956).
- [13] np. Chemical Week, 82, No 20, 23 (1958).
- [14] W. T. Olson, P. C. Setze — VIIth Symposium on Combustion, 106, Butterworths Scientific Publications, London (1958).
- [15] T. Urbański, W. Tarantowicz — Bull. Acad. Pol. Sci. 6 289 (1958).
- [16] W. D. Emmons, K. S. MacCallum, J. P. Feeman — J. Organ. Chem. 19, 1472 (1954).
- [17] T. Urbański — praca nieopublikowana.
- [18] K. Okoń — Roczniki Chem. 32, 213 (1958).
- [19] T. Urbański, A. Semeńczuk — Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. III, 5, 649 (1957).
A. Semeńczuk — Biul. WAT 5, Nr 22, 94 (1956).
- [20] A. Semeńczuk, T. Urbański — Bull. Acad. Pol. Sci. (Sci. chim.) 6, 309 (1958);
Zgłoszenie patentowe P88051 z 11 grudnia 1957.
- [21] wg A. Buhs — Rev. quim. ind. (Rio de Janeiro) 21, Nr 239, 14 (1952).
- [22] T. Urbański, A. Siemaszko — Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. III, 5, 1145 (1957).
- [23] T. Urbański, J. Hackel, S. Mortka, K. Szye-Lewańska, T. Ślebodziński, W. Wittek — Biul. WAT 8, Nr 1 (84) (1959).
- [24] K. A. Hofmann, H. Hock — Ber. 43, 1866 (1910); 44, 2946 (1911).
K. A. Hofmann, H. Hock, K. Kirmezenher — Ann. 380, 131 (1911).
K. A. Hofmann, H. Hock, R. Roth — Ber. 43, 1087 (1910).
K. A. Hofmann, R. Roth — Ber. 43, 682 (1910).
- [25] S. H. Patinkin, J. P. Horwitz, E. Lieber — J. Am. Chem. Soc. 77, 562 (1955).
- [26] K. Lewańska — Biul. WAT 7, Nr 4, 34 (1958).
- [27] A. Baeyer, V. Villiger — Ber. 33, 2485 (1900).
- [28] C. Girsewald, H. Siegens — Ber. 54, 492 (1921).

Краткое содержание

Дается обзор последних достижений в области химии взрывчатых веществ (преимущественно работы над топливами ракетных двигателей) с учетом некоторых работ производившихся в Польше.

Summary

The revue of new achievements in the chemistry of explosives with special consideration of the works on rocket propulsion and of those carried out in Poland is given here.